

10 Rev'd PCT/PTO 23 JUN 2004  
PCT/JP02/13477

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

25.12.02

REC'D 03 MAR 2003

WIPRO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年12月26日

出願番号

Application Number:

特願2001-394791

[ST.10/C]:

[JP2001-394791]

出願人

Applicant(s):

コマツ電子金属株式会社

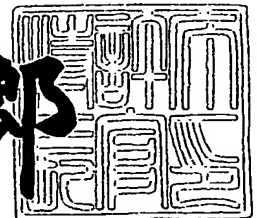
**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 2月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3005884

【書類名】 特許願

【整理番号】 AP010021

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/324  
C30B 29/06  
H01L 21/322

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市四之宮三丁目 2 5 番 1 号 コマツ電子金属株式会社内

【氏名】 安藤 正彦

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市四之宮三丁目 2 5 番 1 号 コマツ電子金属株式会社内

【氏名】 湯山 勝

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市四之宮三丁目 2 5 番 1 号 コマツ電子金属株式会社内

【氏名】 芳野 史朗

【特許出願人】

【識別番号】 000184713

【氏名又は名称】 コマツ電子金属株式会社

【代理人】

【識別番号】 100071054

【弁理士】

【氏名又は名称】 木村 高久

【代理人】

【識別番号】 100106068

【弁理士】

【氏名又は名称】 小幡 義之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006460

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 単結晶シリコンの欠陥消滅方法および単結晶シリコン

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 CZ 法により製造された単結晶シリコンに対して酸化処理を行う工程と、

少なくとも  $1300^{\circ}\text{C}$  近傍の温度で超高温熱処理を行うことにより、単結晶シリコン中に存在するボイド欠陥を消滅させる工程と

を含むことを特徴とする

単結晶シリコンの欠陥消滅方法。

【請求項 2】 CZ 法により製造された単結晶シリコンに対して酸化処理を行い、 $396\text{ nm}\sim 400\text{ nm}$  の範囲の最低膜厚の初期酸化膜を形成する工程と、

少なくとも  $1300^{\circ}\text{C}$  近傍の温度で超高温熱処理を行うことにより、単結晶シリコン中に存在するボイド欠陥を消滅させる工程と

を含むことを特徴とする

単結晶シリコンの欠陥消滅方法。

【請求項 3】 CZ 法により製造された単結晶シリコンのブロックに対して酸化処理を行う工程と、

少なくとも  $1300^{\circ}\text{C}$  近傍の温度で超高温熱処理を行うことにより、単結晶シリコンのブロック中に存在するボイド欠陥を消滅させる工程と

を含むことを特徴とする

単結晶シリコンの欠陥消滅方法。

【請求項 4】 CZ 法により製造された単結晶シリコンのウェーハに対して酸化処理を行う工程と、

前記単結晶シリコンウェーハを複数枚積み重ねる工程と、

前記複数枚積み重ねられた単結晶シリコンウェーハに対して少なくとも  $1300^{\circ}\text{C}$  近傍の温度で超高温熱処理を行うことにより、各単結晶シリコンウェーハ中に存在するボイド欠陥を消滅させる工程と

を含むことを特徴とする

単結晶シリコンの欠陥消滅方法。

【請求項 5】 0.5%～100%の酸素分圧の雰囲気で行う超高温熱処理を行うこと

を特徴とする請求項 1～4 に記載の単結晶シリコンの欠陥消滅方法。

【請求項 6】 前記単結晶シリコン中の初期酸素濃度は、 $1.4 \times 10^{17}$  (atoms/cc) 以下であること

を特徴とする請求項 1～4 に記載の単結晶シリコンの欠陥消滅方法。

【請求項 7】 前記超高温熱処理が行われる温度まで昇温する過程に、前記酸化処理を行うステップを設けたこと

を特徴とする請求項 1～4 に記載の単結晶シリコンの欠陥消滅方法。

【請求項 8】 前記超高温熱処理が行われる温度まで昇温する過程に、1200℃以下の温度で前記酸化処理を行うステップを設けたこと

を特徴とする請求項 1～4 に記載の単結晶シリコンの欠陥消滅方法。

【請求項 9】 前記超高温熱処理が行われる温度まで昇温する過程または当該温度から降温する過程に、400℃～1000℃の温度で単結晶シリコンに酸素析出核を形成する熱処理を行うステップを設けたこと

を特徴とする請求項 1～4 に記載の単結晶シリコンの欠陥消滅方法。

【請求項 10】 前記超高温熱処理が行われた後に、400℃～1000℃の温度で単段または多段の熱処理を更に行い、単結晶シリコンに酸素析出核を形成すること

を特徴とする請求項 1～4 に記載の単結晶シリコンの欠陥消滅方法。

【請求項 11】 CZ法により製造され、酸化処理が行われていない単結晶シリコンに対して、酸素雰囲気で行う1200℃を超えて1310℃未満の範囲内の温度で超高温熱処理を行うことにより、単結晶シリコン中に存在するボイド欠陥を消滅させること

を特徴とする

単結晶シリコンの欠陥消滅方法。

【請求項 12】 CZ法により製造され、初期酸化膜を表面に形成した後に、少なくとも1300℃近傍の温度による超高温熱処理が施されてなることを特

徴とする単結晶シリコン。

【請求項 1 3】 CZ 法により製造された単結晶シリコンであって、396 nm～400 nm の範囲の最低膜厚の初期酸化膜を表面に形成した後に、少なくとも1300℃近傍の温度による超高温熱処理が施されてなることを特徴とする単結晶シリコン。

【請求項 1 4】 CZ 法により製造された単結晶シリコンのブロックであって、初期酸化膜を表面に形成した後に、少なくとも1300℃近傍の温度による超高温熱処理が施されてなることを特徴とする単結晶シリコンのブロック。

【請求項 1 5】 CZ 法により製造され、初期酸化膜を表面に形成していない状態で、酸素雰囲気であつ1200℃を超えて1310℃未満の範囲内の温度の超高温熱処理が施されてなることを特徴とする単結晶シリコン。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、CZ 法により製造された単結晶シリコンに関し、特に、CZ 法による成長直後の単結晶シリコン内に存在するボイド欠陥を消滅させる方法および消滅させる処理が施された単結晶シリコンに関する。

【0002】

【従来の技術】

シリコンウェーハは、CZ 法（チョクラルスキー法）によりインゴットを成長させることにより製造される。

【0003】

すなわち CZ 炉内には石英るつぼが設けられている。この石英るつぼ内で多結晶シリコン（Si）が加熱され溶融される。溶融が安定化すると、引上げ機構によって石英るつぼ内のシリコン融液から単結晶シリコンのインゴットが引き上げられる。

【0004】

溶融過程で石英るつぼから酸素が溶出し、これが単結晶シリコンのインゴット内に溶解する。このため通常、単結晶シリコンインゴットの中には $5 \times 10^{17}$

(個/cm<sup>3</sup>) ~ 2 × 10<sup>18</sup> (個/cm<sup>3</sup>) (ASTM F121-79) 程度の酸素が含まれている。なお本明細書で、酸素濃度の数値は、ASTM F121-79で定める規格に依るものとする。

## 【0005】

融液と単結晶インゴットの境界であるメルト部分は、引き上げられるとすぐに冷えるわけではなく熱履歴を経て冷却される。この熱履歴の過程で、一般的な引き上げ条件では空孔が過飽和となる。そして空孔が集まって単結晶シリコンインゴットの成長直後 (As-grown) にボイド欠陥と呼ばれる多面体の空洞の欠陥が形成される。シリコンインゴットは過飽和に酸素が溶け込まれている状態なので空洞の内側に冷却過程で酸化膜が形成される。ボイド欠陥はCZ法による単結晶成長中に形成される欠陥であることからGrown-in欠陥といわれている。なおボイド欠陥がシリコンウェーハの表面に顕れた欠陥ピットのことをCOPという。

## 【0006】

ボイド欠陥は、シリコンウェーハにデバイス層を積層して半導体デバイスを製造する際に、歩留まり、製造された半導体デバイスの信頼性に悪影響を与える。

## 【0007】

このためボイド欠陥を消滅させる必要があるが、従来より、ボイド欠陥を消滅させるためには、シリコンウェーハを高温でアニールすればよいと考えられていた。しかしシリコンウェーハを1枚ずつアニールすることになると、熱歪みが生じてシリコンウェーハを支持している支持部材に応力がかかり耐久性が損なわれるおそれがあったり、スリップという結晶欠陥が生じることがあった。

## 【0008】

そこで、特開平10-74771号公報では、シリコンウェーハを1枚ずつ高温熱処理するのではなくスタックアニールすることにより、上記問題点を解決している。すなわち上記公報には、

(a) シリコンウェーハを複数枚積層して一群となし、一群以上のシリコンウェーハを垂直方向にスタック配置し、一群のシリコンウェーハを一定の姿勢にして高温熱処理 (スタックアニール) することにより、ボイド欠陥を消滅せんとする発明が記載されている。

## 【0009】

(b) またシリコンウェーハを、 $1100^{\circ}\text{C}$ から $1380^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で高温熱処理すれば、ボイド欠陥が消滅することが記載されている。この場合、熱処理の雰囲気は、酸素ガス雰囲気、酸素ガス含有雰囲気、不活性ガス雰囲気、還元性ガス雰囲気といった考えられる全ての雰囲気で、ボイド欠陥が消滅することが記載されている。

## 【0010】

(c) またスタック配置したシリコンウェーハは、熱処理後にシリコンウェーハの剥離が困難であることから、予めシリコンウェーハに酸化膜を形成した上で水素やアルゴンガスの雰囲気下でスタックアニールすることにより、熱処理後の剥離を容易ならしめることが記載されている。

## 【0011】

## 【発明が解決しようとする課題】

このように従来は、シリコンウェーハを高温熱処理をすることによりボイド欠陥が消滅するものと考えられていた。

## 【0012】

そこで、本発明者らは、上記公報に記載された温度条件および雰囲気条件で追試を行った。

## 【0013】

この結果、シリコンウェーハ中のボイド欠陥は消滅するどころか、逆に肥大化することが明らかになった。

## 【0014】

図1の(b)、(c)は、追試の内容を概略的に示している。

## 【0015】

同図1(b)に示すように、酸素が低濃度(初期酸素濃度で $9 \times 10^{17}$  (atoms/cc)程度)で含まれているシリコンウェーハ(シリコン基板)1を用意する。このシリコンウェーハ1中には、成長直後(As-grown)における直径が100nm程度のボイド欠陥3が存在している。

## 【0016】



そして、このシリコンウェーハ 1 に対して、酸素ガス雰囲気（酸素ガスが酸素分圧で 1 0 0 %）ないしは酸素ガス含有雰囲気（酸素ガスが酸素分圧で 0 . 5 % 以上）で、かつ 1 3 0 0 ° 以上の超高温熱処理を施す。この結果、シリコンウェーハ 1 中のボイド欠陥 3 は、成長直後（As-grown）における直径 1 0 0 n m 程度から直径 5 0 0 n m 程度の大きさに肥大化していることが観察された。また同図 1（c）に示すようにシリコンウェーハ 1 をスタック配置して、このスタック配置した複数のシリコンウェーハ 1 に対して、同じく酸素ガス雰囲気ないしは酸素ガス含有雰囲気で、かつ 1 3 0 0 ° C 以上の超高温熱処理を施したところ、最上位および最下位のシリコンウェーハ 1 の酸化膜 2 側、中間のシリコンウェーハ 1 の外周において、ボイド欠陥 3 が同様に肥大化していることが観察された。

#### 【 0 0 1 7 】

なお、アルゴンガスなどの不活性ガスの雰囲気、あるいは水素ガスなどの還元性ガスの雰囲気で 1 3 0 0 ° C 以上の高温熱処理を施すことにすると、シリコンウェーハ 1 から昇華、脱離する酸化シリコン  $\text{SiO}_x$  により、反応管やボートなどが汚染したり、SiC ボートそのものの劣化を引き起こす。このような炉内の汚染、炉の耐久性の低下を防ぐために、1 3 0 0 ° C 以上の高温熱処理を行うときには、実質的には酸素ガス含有雰囲気若しくは酸素ガス雰囲気で熱処理を行うことが必須となる。

#### 【 0 0 1 8 】

本発明はこうした実状に鑑みてなされたものであり、単結晶シリコン内に存在するボイド欠陥を確実に消滅させることができるようにすることを解決課題とするものである。

#### 【 0 0 1 9 】

【課題を解決するための手段および効果】

そこで本発明の第 1 発明の方法では、

CZ 法により製造された単結晶シリコンに対して酸化処理を行う工程と、

少なくとも 1 3 0 0 ° C 近傍の温度で超高温熱処理を行うことにより、単結晶シリコン中に存在するボイド欠陥を消滅させる工程と

を含むことを特徴とする。

## 【 0 0 2 0 】

第 1 発明によれば、図 1 ( a ) に示すように、C Z 法により製造された単結晶シリコン 1 に対して酸化処理を行い、少なくとも 1 3 0 0 ° C 近傍の温度で超高温熱処理を行うことにより ( 図 1 6 参照 ) 、単結晶シリコン 1 中に存在するボイド欠陥 3 を消滅させることができる。

## 【 0 0 2 1 】

第 2 発明の方法では、

C Z 法により製造された単結晶シリコンに対して酸化処理を行い、396 nm ~ 400 nm の範囲の最低膜厚の初期酸化膜を形成する工程と、

少なくとも 1 3 0 0 ° C 近傍の温度で超高温熱処理を行うことにより、単結晶シリコン中に存在するボイド欠陥を消滅させる工程と

を含むことを特徴とする。

## 【 0 0 2 2 】

第 2 発明によれば、図 1 ( a ) に示すように、C Z 法により製造された単結晶シリコン 1 に対して酸化処理を行い、396 nm ~ 400 nm の範囲の最低膜厚の初期酸化膜 2 を形成し ( 図 1 1 、図 1 4 参照 ) 、少なくとも 1 3 0 0 ° C 近傍の温度で超高温熱処理を行うことにより ( 図 1 6 参照 ) 、単結晶シリコン 1 中に存在するボイド欠陥 3 を消滅させることができる。

## 【 0 0 2 3 】

第 3 発明の方法では、

C Z 法により製造された単結晶シリコンのブロックに対して酸化処理を行う工程と、

少なくとも 1 3 0 0 ° C 近傍の温度で超高温熱処理を行うことにより、単結晶シリコンのブロック中に存在するボイド欠陥を消滅させる工程と

を含むことを特徴とする。

## 【 0 0 2 4 】

第 3 発明は、第 1 発明の方法を単結晶シリコンのブロックに適用することができる。

## 【 0 0 2 5 】

第 4 発明の方法では、

CZ 法により製造された単結晶シリコンのウェーハに対して酸化処理を行う工程と、

前記単結晶シリコンウェーハを複数枚積み重ねる工程と、

前記複数枚積み重ねられた単結晶シリコンウェーハに対して少なくとも 1300°C 近傍の温度で超高温熱処理を行うことにより、各単結晶シリコンウェーハ中に存在するボイド欠陥を消滅させる工程と

を含むことを特徴とする。

【0026】

第 4 発明は、第 1 発明の方法を単結晶シリコンを複数枚積み重ねたものに適用することができる。

【0027】

第 5 発明では、第 1 発明～第 4 発明において、

0.5%～100%の酸素分圧の雰囲気で前記超高温熱処理を行うことを特徴とする。

【0028】

第 6 発明では、第 1 発明～第 4 発明において、

前記単結晶シリコン中の酸素濃度は、 $1.4 \times 10^{17}$  (atoms/cc) 以下であること

を特徴とする。

【0029】

第 7 発明では、第 1 発明～第 4 発明において、

前記超高温熱処理が行われる温度まで昇温する過程に、前記酸化処理を行うステップを設けたこと

を特徴とする。

【0030】

第 8 発明では、第 1 発明～第 4 発明において、

前記超高温熱処理が行われる温度まで昇温する過程に、1200°C 以下の温度で前記酸化処理を行うステップを設けたこと

を特徴とする。

第 9 発明では、第 1 発明～第 4 発明において、

前記超高温熱処理が行われる温度まで昇温する過程または当該温度から降温する過程に、 $400^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度で単結晶シリコンに酸素析出核を形成する熱処理を行うステップを設けたこと

を特徴とする。

#### 【0031】

第 10 発明では、第 1 発明～第 4 発明において、

前記超高温熱処理が行われた後に、 $400^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度で単段または多段の熱処理を更に行い、単結晶シリコンに酸素析出核を形成すること  
を特徴とする。

#### 【0032】

第 11 発明の方法では、

CZ 法により製造され、酸化処理が行われていない単結晶シリコンに対して、酸素雰囲気であつ  $1200^{\circ}\text{C}$  を超えて  $1310^{\circ}\text{C}$  未満の範囲内の温度で超高温熱処理を行うことにより、単結晶シリコン中に存在するボイド欠陥を消滅させること

を特徴とする。

#### 【0033】

第 11 発明によれば、CZ 法により製造され、酸化処理が行われていない単結晶シリコン（ベアウエーハ）に対して、図 17 に示すように、酸素雰囲気であつ  $1200^{\circ}\text{C}$  を超えて  $1310^{\circ}\text{C}$  未満の範囲内の温度で超高温熱処理を行うことにより、単結晶シリコン中に存在するボイド欠陥を消滅させることができる。

#### 【0034】

第 12 発明では、単結晶シリコンが、

CZ 法により製造され、初期酸化膜を表面に形成した後に、少なくとも  $1300^{\circ}\text{C}$  近傍の温度による超高温熱処理が施されてなることを特徴とする。

#### 【0035】

第 12 発明は、第 1 発明の方法を、物の発明で特定したものである。

【 0 0 3 6 】

第 1 3 発明では、単結晶シリコンが、

CZ法により製造された単結晶シリコンであって、396nm～400nmの範囲の最低膜厚の初期酸化膜を表面に形成した後に、少なくとも1300°C近傍の温度による超高温熱処理が施されてなることを特徴とする。

【 0 0 3 7 】

第 1 3 発明は第 2 発明の方法を、物の発明で特定したものである。

【 0 0 3 8 】

第 1 4 発明では、単結晶シリコンのブロックが、

CZ法により製造された単結晶シリコンのブロックであって、初期酸化膜を表面に形成した後に、少なくとも1300°C近傍の温度による超高温熱処理が施されてなることを特徴とする。

【 0 0 3 9 】

第 1 3 発明は第 3 発明の方法を、物の発明で特定したものである。

【 0 0 4 0 】

第 1 5 発明では、単結晶シリコンが、

CZ法により製造され、初期酸化膜を表面に形成していない状態で、酸素雰囲気であつ1200°Cを超えて1310°C未満の範囲内の温度の超高温熱処理が施されてなることを特徴とする。

【 0 0 4 1 】

第 1 5 発明は第 1 1 発明の方法を、物の発明で特定したものである。

【 0 0 4 2 】

【発明の実施の形態】

以下図面を参照して本発明に係る単結晶シリコンの欠陥消滅方法および単結晶シリコンの実施の形態について説明する。

【 0 0 4 3 】

なお本明細書では、「単結晶シリコン」という用語を、単結晶シリコンのブロック（インゴット）、ブロックからスライスされたシリコンウェーハ（シリコン基板）、シリコンウェーハを複数枚、スタック配置したもの、のすべてを包含す

る意味で使用するものとする。

【0044】

図1 (a) は本発明の方法の第1の実施形態を概略的に示している。

【0045】

・第1の実施形態

まずCZ法により成長された単結晶シリコンのインゴット（ブロック）をスライスして、シリコンウェーハ1を取得する。このシリコンウェーハ1は、酸素が低濃度で含まれている。具体的には、 $9 \times 10^{17}$  (atoms/cc) (ASTM F121-79) 程度の初期酸素濃度で酸素がシリコンウェーハ1に含まれているものとする。このシリコンウェーハ1中には、成長直後 (As-grown) における直径が100 nm程度のボイド欠陥3が存在している。

【0046】

つぎに、シリコンウェーハ1を酸化処理して、シリコンウェーハ1に対して400 nm以上の厚さの酸化膜2を形成する。

【0047】

つぎに、0.5%以上の酸素が含有された酸素雰囲気下で、かつ1300°C以上の温度で、超高温熱処理（アニール）を、シリコンウェーハ1に施す。

【0048】

この結果、シリコンウェーハ1内に存在していたボイド欠陥3が消滅した。

【0049】

以上のように従来技術では、図1 (b)、図1 (c) を用いて説明したように、酸素ガス含有雰囲気かつ1300°C以上の超高温アニールの前工程で酸化処理を行わなかったためボイド欠陥3が肥大化していたが、本実施形態では、酸素ガス含有雰囲気かつ1300°C以上の超高温アニールの前工程で酸化処理を行ったためボイド欠陥3を消滅させることができた。

【0050】

ただし図1 (c) に示すようにシリコンウェーハ1をスタックアニールした場合には、超高温アニールの前処理として酸化処理を行わなくてもボイド欠陥3が収縮する現象がみられた。ボイド欠陥3が収縮したのは、最上位および最下位の

シリコンウェーハ 1 の酸化膜 2 側、中間のシリコンウェーハ 1 の外周を除いた部位であり、特にシリコンウェーハ 1 同士を積み重ねた界面ではボイド欠陥 3 は消滅していた。最上位および最下位のシリコンウェーハ 1 の酸化膜 2 側、中間のシリコンウェーハ 1 の外周ではボイド欠陥 3 は収縮せずに肥大化していた。

## 【 0 0 5 1 】

図 1 (a) では、一枚のシリコンウェーハ 1 に対して酸化処理、高温熱処理を行っているが、複数枚のシリコンウェーハ 1 それぞれに酸化処理を施し、これら複数枚のシリコンウェーハ 1 をスタック配置し、これらスタック配置した複数枚のシリコンウェーハ 1 に対して酸素ガス含有雰囲気中で  $1300^{\circ}\text{C}$  以上の超高温アニールを施してもよい。この場合には従来技術と異なり、最上位および最下位のシリコンウェーハ 1 の酸化膜 2 側、中間のシリコンウェーハ 1 の外周でボイド欠陥 3 を消滅させることができる。

## 【 0 0 5 2 】

以上のように本実施形態によれば、酸素ガス含有雰囲気かつ  $1300^{\circ}\text{C}$  以上の超高温熱処理の前工程で酸化処理を行うようにしているため、シリコンウェーハ 1 あるいはスタック配置したシリコンウェーハ 1 中のボイド欠陥 3 を確実に消滅させることができる。なお本実施形態では、単結晶シリコンのブロック（インゴット）からスライスしたシリコンウェーハ 1 に対して酸化処理、高温熱処理を行う場合を想定しているが、単結晶シリコンのブロックに直接、酸化処理、高温熱処理を施してもよく、この場合には単結晶シリコンのブロック中に存在するボイド欠陥 3 を確実に消滅させることができる。

## 【 0 0 5 3 】

ここでボイド欠陥 3 の消滅のメカニズムについて考察する。

## 【 0 0 5 4 】

一般にシリコンウェーハ 1 上に熱酸化膜 2 が形成する際に、酸化膜形成に伴う体積膨脹により、シリコンウェーハ 1 と酸化膜 2 の界面からシリコンウェーハ 1 の内部方向へ格子間シリコンが注入されることが知られている。

## 【 0 0 5 5 】

高温熱処理に先行する前酸化処理の有無いかんによって、高温処理中の酸化膜

成長レートが影響を受ける。すなわち初期酸化膜形成を行っていないシリコンウェーハ1では、その後の酸素ガス含有雰囲気下での高温処理中に急激に酸化が進むのに対して、初期酸化膜形成シリコンウェーハでは酸化膜成長レートは遅くなる。

## 【0056】

ここで酸化レートが高いシリコンウェーハ1の内部でボイド欠陥3が肥大化するとすれば、ボイド欠陥3が空孔クラスタであることから、格子間シリコン注入では説明できず、むしろ空孔注入のような現象が起きているはずである。

## 【0057】

そこで、詳細なメカニズムは不明であるにしても”1300°C以上の高温熱処理では空孔が注入される”と仮定した場合に、欠陥の収縮、肥大化の減少は以下のように説明される。

## 【0058】

すなわち1300°C以上の高温熱処理をシリコンウェーハ1に施す場合に、シリコンウェーハ1中の酸素濃度がその温度における固溶限以下であるときは、ボイド欠陥3の内壁の酸化膜が溶解し、空孔クラスタとしてのボイド欠陥3は溶体化して消滅する方向に向かうものと考えられる。しかし高温処理下でシリコンウェーハ1の表面から内部へ空孔の注入があると仮定した場合、空孔がボイド欠陥3に集まりボイド欠陥3そのものが肥大化すると考えられる。ボイド欠陥3の肥大化を防ぐためには、空孔注入を起こさないようにしなければならない。空孔注入を起こさないためには、酸化レートが低くなる条件で高温アニールを行う必要がある。

## 【0059】

酸化膜2を形成しない雰囲気下、たとえば不活性ガスの雰囲気あるいは還元性ガスの雰囲気では、シリコンウェーハ1中のボイド欠陥3が収縮する方向に向かうことが考えられる。

## 【0060】

しかし、このような雰囲気下で1300°C以上の高温熱処理をシリコンウェーハ1に施すと、前述したようにシリコンウェーハ1から酸化シリコン $\text{SiO}_x$ が



脱離して、反応管やボートなどの炉内部品が汚染したり、SiCボートそのものの劣化を引き起こす。このような炉内の汚染、炉の耐久性の低下が予測されるために、現実的には1300°C以上の高温熱処理を行うときには、不活性ガスの雰囲気あるいは還元性ガスの雰囲気で行うことは困難であり、実質的には酸素ガス含有雰囲気若しくは酸素ガス雰囲気で熱処理を行うことが必須となる。

## 【0061】

シリコンウェーハ1を積み重ねたスタック配置では、積み重ね界面に酸素ガスが十分に回らないと考えられ、実質上低酸化レート条件となる。このためスタック配置では積み重ね界面でボイド欠陥が収縮する方向に向かうが、積み重ねられたシリコンウェーハ1のうち上下2枚のシリコンウェーハ1では高酸化条件となるためボイド欠陥は肥大化する。

## 【0062】

以下、シリコン酸化膜の厚さ、高温熱処理時の温度条件、雰囲気条件等を具体的に示した各実施例について説明する。

## 【0063】

まず各実施例と効果を対比するために比較例を説明する。

## 【0064】

## ・比較例1

試料として直径が200mmで、酸素濃度が $1.1 \times 10^{17}$  (atoms/cc) (ASTM F121-79)で、P型のベアウェーハつまり自然酸化膜のみが表面に形成されたシリコンウェーハ1が準備され、このシリコンウェーハ1に対して図2に示す温度条件、雰囲気条件で高温アニールを行った。

## 【0065】

アニール温度レシピは、図7に熱処理レシピ1として示され、700°Cより徐々に温度を上昇させ、1300°C～1390°Cの範囲内の各最高温度1300°C、1350°C、1390°Cまで上昇させた。この最高温度で2時間熱処理を施した後、徐々に温度を低下させていった。

## 【0066】

アルゴンガスをベースにして酸素分圧が0.5%～100%の範囲内の各酸素

分圧 0.5%、30%、100%の雰囲気で行った。

## 【0067】

つぎに熱処理の前後でボイド欠陥3のサイズの変化を、赤外散乱法で観察した。つまりボイド欠陥3を、赤外トモグラフでレーザ散乱欠陥(LSTD)として捕らえ、熱処理の前後のボイド欠陥3のサイズの変化を分析、評価した。計測器は三井金属鉱業製MO401を使用した。

## 【0068】

図8は熱処理後の欠陥による散乱像を示しており、図9は熱処理前の欠陥による散乱像を示している。

## 【0069】

図8は酸素分圧が0.5%の雰囲気、1350°Cで2時間熱処理した場合の散乱像を示している。

## 【0070】

これら図8、図9を比較してわかるように、図9に示す熱処理前の欠陥による散乱像に比べて、図8では散乱強度が増大して欠陥が肥大化していることがわかる。すなわち図8では欠陥の肥大化により、1視野の計測で高密度の欠陥が検出されている。通常レーザ径が6μm以内の欠陥のみ散乱するものとして扱うが、欠陥が肥大化しているため有効レーザ径から外れた位置に存在する欠陥が散乱欠陥として顕在化している。欠陥がレーザの中心付近にあるとき個々の欠陥は最大散乱強度を示す。図8の写真で、矢印で示す欠陥がレーザ径の中心付近で計測された散乱像である。同様の条件で計測した図9の熱処理前の散乱像と比較して欠陥が肥大化していることがわかる。

## 【0071】

つぎに欠陥の形態を確認するために、赤外トモグラフ観察により得られた散乱欠陥の位置をマーキングし、FIB加工によりTEM(透過型電子顕微鏡)観察用サンプルを作成した。そして欠陥を透過型電子顕微鏡で観察した。

## 【0072】

図10はTEM(透過型電子顕微鏡)で捕らえた欠陥の写真を示す。

## 【0073】

同図10に示すようにTEM観察したところ欠陥の肥大化を確認することができた。肥大化した欠陥は直径400nmのサイズであり、シリコンインゴットの成長直後(As-grown)で通常観察される直径100~150nmのサイズの欠陥と比較して著しく肥大化していることがわかった。

## 【0074】

さらにEDX分析を行った結果、この欠陥の内部およびシリコンマトリックス界面からシリコン以外の信号、酸素による信号が得られていないことから散乱強度が増大している欠陥は、ボイド欠陥3であることが確認され、ボイド欠陥3の形態のまま肥大化されたことが確認された。

## 【0075】

温度、酸素分圧を変えて同様の観察を行った。この結果は図2に示される。

## 【0076】

図2において使用される符号を説明すると、「×」は熱処理後にボイド欠陥3が肥大化したことを示し、「△」は熱処理後にボイド欠陥3が収縮したことを示し、「○」は熱処理後にボイド欠陥3が消滅したことを示す。なお、これら符号は後述する図3~図6においても同様の意味で用いる。

## 【0077】

同図2に示すように、1300°C、1350°C、1390°Cの各熱処理温度と、0.5%、30%、100%の各酸素分圧とをそれぞれ組み合わせた各条件の場合について、処理温度が1300°Cでかつ酸素分圧が100%という特定の条件の場合を除き、熱処理後にボイド欠陥3が肥大化しているという結果を得た。

## 【0078】

以上のことから、シリコンウェーハ1に酸化処理を施すことなくベアウェーハのままで0.5%以上の酸素分圧の雰囲気中で、かつ1300°C~1390°Cの温度範囲で高温アニールを行うと、特定の場合を除き、ボイド欠陥3はシリコンインゴット成長直後(As-grown)のサイズと比較して肥大化するという結論を得た。

## 【0079】

## ・実施例 1

上記比較例 1 と同一仕様のシリコンウェーハ 1 を準備した。つまり試料として直径が 200 mm で、酸素濃度が  $1.1 \times 10^{17}$  (atoms/cc) (ASTM F121-79) で、P 型のシリコンウェーハ 1 を準備した。

## 【0080】

つぎに、このシリコンウェーハ 1 に対して  $1100^{\circ}\text{C}$  で 80 分間、熱酸化処理を施して、表面に 700 nm の初期酸化膜 2 を形成した。なお熱酸化処理は、Wet 酸化処理として行われた。Wet 酸化処理とは、水蒸気を含む雰囲気下で行う酸化処理のことをいうものとする。ここで初期酸化膜とは、高温アニールを行う前にシリコンウェーハ 1 に形成されている酸化膜のことをいうものとする。

## 【0081】

つぎに、初期酸化膜 2 が形成されたシリコンウェーハ 1 に対して、上記比較例 1 と同一の条件下で高温アニールを実施した。

## 【0082】

すなわちアニール温度レシピは、図 7 に熱処理レシピ 1 として示され、 $700^{\circ}\text{C}$  より徐々に温度を上昇させ、 $1300^{\circ}\text{C} \sim 1390^{\circ}\text{C}$  の範囲内の各最高温度  $1300^{\circ}\text{C}$ 、 $1350^{\circ}\text{C}$ 、 $1390^{\circ}\text{C}$  まで上昇させた。この最高温度で 2 時間熱処理を施した後、徐々に温度を低下させていった。

## 【0083】

アルゴンガスをベースにして酸素分圧が 0.5% ~ 100% の範囲内の各酸素分圧 0.5%、30%、100% の雰囲気で行った。

## 【0084】

つぎに熱処理の前後でボイド欠陥 3 のサイズの変化を、赤外散乱法で観察した。

## 【0085】

さらに TEM 観察し、EDX 分析を行ったところ、ボイド欠陥 3 の形態のまま欠陥が熱処理後に消滅ないしは収縮していることが確認された。

## 【0086】

図 3 に熱処理の各条件（各水準）とボイド欠陥 3 のサイズの変化（×：肥大化

、△：収縮、○：消滅）との関係を示す。

【0087】

同図3に示すように、1300°C、1350°C、1390°Cの各熱処理温度と、0.5%、30%、100%の各酸素分圧とをそれぞれ組み合わせた各条件（各水準）のいずれの場合についても、熱処理後にボイド欠陥3が消滅ないしは収縮しているという結果を得た。

【0088】

以上のことから、シリコンウェーハ1に酸化処理を施した上で0.5%以上の酸素分圧の雰囲気中、かつ1300°C～1390°Cの温度範囲で高温アニールを行うと、ボイド欠陥3は消滅するか、シリコンインゴット成長直後（As-grown）のサイズと比較して収縮するという結論を得た。

【0089】

・実施例2

上記実施例1で、初期酸化膜2の膜厚を700nmにすればボイド欠陥3が消滅ないしは収縮することが確認されたため、つぎに初期酸化膜2の膜厚をパラメータとしてボイド欠陥消滅の効果を確認する実験を行った。

【0090】

上記比較例1、実施例1と同一仕様のシリコンウェーハ1を準備した。つまり試料として直径が200mmで、酸素濃度が $11 \times 10^{17}$  (atoms/cc) (ASTM F121-79) で、P型のシリコンウェーハ1を準備した。

【0091】

つぎに、このシリコンウェーハ1に対して1100°Cで、Wet酸化処理を施して、表面に45nm、175nm、394nm、500nm、700nmの初期酸化膜2が形成された各水準の試料を作成した。

【0092】

つぎに、酸化膜2が形成されたシリコンウェーハ1に対して、高温アニールを実施した。

【0093】

すなわちアニール温度レシピは、図7に熱処理レシピ1として示され、700

°Cより徐々に温度を上昇させ、最高温度1350°Cまで上昇させた。この1350°Cで2時間熱処理を施した後、徐々に温度を低下させていった。

## 【0094】

アルゴンガスをベースにして酸素分圧が0.5%~100%の範囲内の各酸素分圧0.5%、30%、100%の雰囲気でアニールを行った。

## 【0095】

つぎに熱処理の前後でボイド欠陥3のサイズの変化を、赤外散乱法で観察した。

## 【0096】

さらにTEM観察し、EDX分析を行ったところ、ボイド欠陥3の形態のまま欠陥が熱処理後に消滅ないしは収縮ないしは肥大化しており、ボイド欠陥消滅の効果は初期酸化膜2の膜厚の影響を受けていることが確認された。

## 【0097】

図12、図13は前述した図8と同様の写真であり高温アニール後の欠陥による散乱像を示している。図12は膜厚45nmの初期酸化膜2が形成されたシリコンウェーハ1について計測した結果を示し、図13は膜厚700nmの初期酸化膜2が形成されたシリコンウェーハ1について計測した結果を示す。図12、図13は酸素分圧が0.5%の雰囲気、1350°Cで2時間熱処理した場合の散乱像を示している。

## 【0098】

欠陥の消滅の判断は、シリコンウェーハの径方向に20mmにわたる観察を行い欠陥による散乱がみられないことを基準にした。

## 【0099】

図12に示すように、ボイド欠陥3の肥大化により、1視野(200μm×185μm)の測定で見かけ上高密度の欠陥が観察されている。通常欠陥サイズの場合有効レーザ径が6μm程度となるが、肥大化した欠陥の場合さらに広い入射領域からの散乱をとらえるためである。

## 【0100】

図13に示すように径方向に20000μmのスキャンを行った結果、ボイド

欠陥による散乱は観察されなかった。

【0101】

これら図12、図13を比較してわかるように、図12に示す膜厚45nmの場合にはボイド欠陥3は肥大化しているのに対して、図13に示す膜厚700nmの場合にはボイド欠陥3が消滅していることがわかる。

【0102】

欠陥が消滅したシリコンウェーハ1の欠陥消滅の深さを調べるために、低倍率の測定を行ったところ、深さ方向全域にわたりボイド欠陥3が存在していないことが確認された。

【0103】

図4に、雰囲気（酸素分圧0.5%、30%、100%）、初期酸化膜2の膜厚（45nm、175nm、394nm、500nm、700nm）と、ボイド欠陥3のサイズの変化（×：肥大化、△：収縮、○：消滅）との関係を示す。なお比較例として自然酸化膜（膜厚0）の場合も掲げている。

【0104】

同図4に示すように、酸素分圧が0.5%の場合には、初期酸化膜2の膜厚が396nmでもボイド欠陥3の収縮がみられた。また酸素分圧いかにかわらずにボイド欠陥3を消滅させるには、少なくとも500nmの膜厚の初期酸化膜2を形成することが必要であるという結果を得た。

【0105】

また図11は、酸素分圧が100%の雰囲気で行った高温アニール（1350°Cで2時間アニール）を行った後のボイド欠陥3のサイズを、初期酸化膜2の膜厚をパラメータとしてプロットしたグラフを示している。図11の横軸が初期酸化膜2の膜厚（nm）であり、縦軸が熱処理後のボイド欠陥3のサイズ（a.u）である。図11において一点鎖線は、シリコンインゴット成長直後（As-grown）のボイド欠陥3のサイズを示している。

【0106】

同図11に示すように初期酸化膜2の膜厚が396nm未満ではボイド欠陥3は、As-grown時のボイド欠陥3のサイズに比して肥大化しておりボイド欠陥消滅

の効果はないと考えられるが、膜厚が396nm以上になると急激にボイド欠陥3のサイズは収縮しボイド欠陥消滅の効果が急激に高まっていることがわかる。初期酸化膜2の厚さが500nmになるとボイド欠陥3のサイズは測定限界(D.L)以下のサイズまで収縮しボイド欠陥3が消滅していることがわかる。したがってボイド欠陥3を消滅させる効果は、396nm～500nmの範囲内の膜厚以上で得られるものと考えられる。

【0107】

・実施例3

上記実施例2で、ボイド欠陥3を消滅させるために必要な初期酸化膜2の最低膜厚(しきい値)が確認されたため、つぎに高温アニール前の酸化膜形成方法によって最低膜厚が変動することを確認する実験を行った。

【0108】

上記比較例1、実施例1、実施例2と同一仕様のシリコンウェーハ1を準備した。つまり試料として直径が200mmで、酸素濃度が $11 \times 10^{17}$  (atom s/cc) (ASTM F121-79)で、P型のシリコンウェーハ1を準備した。

【0109】

つぎに、このシリコンウェーハ1に対して、下記各種酸化膜形成方法を適用して初期酸化膜2を形成した。各種酸化膜形成方法ごとの処理温度を下記に示す。

【0110】

- ①Wet酸化処理 …処理温度1100°C
- ②dry酸化処理 …処理温度1100°C
- ③CVD(化学蒸着法) …処理温度430°C

なおdry酸化処理は、Wet酸化処理と同様に熱酸化であり、Wet酸化処理と異なり水蒸気を含まない乾燥した雰囲気下で行う酸化処理のことをいうものとする。

【0111】

酸化膜厚55～840nmの範囲内の各膜厚の初期酸化膜2が形成された各水準の試料を作成した。

【0112】

つぎに、酸化膜2が形成されたシリコンウェーハ1に対して、高温アニールを



実施した。

【0113】

すなわちアニール温度レシピは、図7に熱処理レシピ1として示され、700°Cより徐々に温度を上昇させ、最高温度1350°Cまで上昇させた。この1350°Cで2時間熱処理を施した後、徐々に温度を低下させていった。酸素分圧が100%の雰囲気で行った。

【0114】

つぎに熱処理の前後でボイド欠陥3のサイズの変化を、赤外散乱法で観察した。

【0115】

さらにTEM観察し、EDX分析を行ったところ、ボイド欠陥3の形態のまま欠陥が熱処理後に消滅ないしは収縮ないしは肥大化しており、ボイド欠陥を消滅させるに必要な初期酸化膜2の最低膜厚は、酸化膜形成方法の影響を受けて変動することが確認された。

【0116】

図5に、初期酸化膜厚(55~840nm)、酸化膜形成方法(Wet酸化処理、dry酸化処理、CVD)と、ボイド欠陥3のサイズの変化(×:肥大化、△:収縮、○:消滅)との関係を示す。

【0117】

同図5に示すように、dry酸化処理、Wet酸化処理、CVDの順番で、ボイド欠陥3を消滅させる効果が低くなっており、この順番でボイド欠陥3を消滅させるに必要な初期酸化膜2の最低膜厚が大きくなっていくという結果を得た。

【0118】

また図14は、図11と同様の高温アニール条件、つまり酸素分圧が100%の雰囲気かつ1350°Cで2時間アニールを行った後のボイド欠陥3のサイズを、酸化膜形成方法(dry酸化処理、Wet酸化処理、CVD)、初期酸化膜厚をパラメータとしてプロットしたグラフを示している。図14の横軸が初期酸化膜2の膜厚(nm)であり、縦軸が熱処理後のボイド欠陥3のサイズ(a.u)である。図14において○印でプロットした破線で示す特性は、dry酸化処理を行っ

た場合を示し、●印でプロットした実線で示す特性は、Wet酸化処理を行った場合を示し、△印でプロットした一点鎖線で示す特性は、CVDを行った場合を示している。

## 【0119】

同図14に示すように、急激にボイド欠陥3のサイズが収縮しボイド欠陥消滅の効果が急激に高まる初期酸化膜2の厚さ（ボイド欠陥を消滅させるに必要な最低膜厚）は、dry酸化処理、Wet酸化処理、CVDの順番で大きくなっていくことがわかる。dry酸化処理の場合には、ボイド欠陥3を消滅させるために、膜厚400nm以上の初期酸化膜2を形成する必要がある。したがってdry酸化処理、Wet酸化処理、CVDの全ての酸化膜形成方法についてボイド欠陥3を消滅させるには、少なくとも膜厚400nmの初期酸化膜2を高温アニール前にシリコンウェーハ1に形成しておくことが必要であると考えられる。

## 【0120】

したがって上記実施例2、実施例3の結果から、ボイド欠陥3を消滅させるには、396nm～400nmの範囲の最低膜厚の初期酸化膜2を高温アニール前にシリコンウェーハ1に形成しておくことが必要であると考えられる。

## 【0121】

## ・実施例4

つぎにシリコンウェーハ1中の初期酸素濃度によってボイド欠陥を消滅させるに必要な高温アニール時の温度が変動することを確認する実験を行った。ここで初期酸素濃度とは、熱処理を行う前にシリコンウェーハ1中に含有されている酸素濃度のことをいうものとする。

## 【0122】

上記比較例1、実施例1、実施例2とほぼ同一仕様のシリコンウェーハ1を準備した。つまり試料として直径が200mmで、P型のシリコンウェーハ1を準備した。実施例4の場合には、初期酸素濃度が、

①  $1.0 \times 10^{17}$  (atoms/cc) (ASTM F121-79)

②  $1.2 \times 10^{17}$  (atoms/cc) (ASTM F121-79)

の各試料を準備した。

## 【0123】

つぎに、このシリコンウェーハ1に対して1100°Cで80分間、Wet酸化処理による酸化処理を施し、膜厚700nmの初期酸化膜2を形成した。

## 【0124】

つぎに、酸化膜2が形成されたシリコンウェーハ1に対して、高温アニールを実施した。

## 【0125】

すなわちアニール温度レシピは、図15に熱処理レシピ2として示され、700°Cより徐々に温度を上昇させ、1260°C~1350°Cの範囲の各最高温度まで上昇させた。そしてこの最高温度から徐々に温度を低下させていった。酸素分圧が0.5%の雰囲気で行った。図7では最高温度でのアニール時間は2時間であったが、図15では温度を昇降させただけで最高温度での滞在時間は0とした。

## 【0126】

つぎに熱処理の前後でボイド欠陥3のサイズの変化を、赤外散乱法で観察した。

## 【0127】

さらにTEM観察し、EDX分析を行ったところ、ボイド欠陥3の形態のまま欠陥が熱処理後に消滅ないしは収縮ないしは肥大化しており、ボイド欠陥を消滅させるに必要な高温アニール時の温度つまり図15に示すアニール温度レシピの最高温度は、初期酸素濃度の影響を受けて変動することが確認された。

## 【0128】

図16は、酸素分圧が0.5%の雰囲気で行った後のボイド欠陥3のサイズを、初期酸素濃度 ( $10 \times 10^{17}$  (atoms/cc) (ASTM F121-79) )、 $12 \times 10^{17}$  (atoms/cc) (ASTM F121-79) )、高温アニール時の温度をパラメータとしてプロットしたグラフを示している。図16の横軸が高温アニール時の温度 (°C) であり、縦軸が熱処理後のボイド欠陥3のサイズ (a. u) である。図16において○印でプロットした破線で示す特性は、初期酸素濃度  $10 \times 10^{17}$  (atoms/cc) (ASTM F121-79) の場合を示し、●印でプロット

した実線で示す特性は、初期酸素濃度が  $1.2 \times 10^{17}$  (atoms/cc) (ASTM F121-79) の場合を示している。

## 【0129】

同図14に示すように、ボイド欠陥3のサイズが収縮しボイド欠陥消滅の効果が顕れる高温アニール時の温度（ボイド欠陥を消滅させるに必要な最低温度）は、初期酸素濃度が高くなるほど、大きくなっていくことがわかり  $1300^{\circ}\text{C}$  近傍で急激にボイド欠陥3のサイズに収縮していることから、 $1300^{\circ}\text{C}$  近傍でボイド欠陥消滅の効果が顕れると考えられる。初期酸素濃度が  $1.0 \times 10^{17}$  (atoms/cc) (ASTM F121-79) の場合には、高温アニール時の温度が  $1280^{\circ}\text{C}$  以上でボイド欠陥3が縮小し始めている。したがって、より酸素濃度を低くすれば  $1280^{\circ}\text{C}$  程度でボイド欠陥消滅の効果が顕れると考えられる。

## 【0130】

また酸素濃度が高くなるとボイド欠陥消滅の効果を得るには、より高温でアニールをしなければならないが、初期酸素濃度が  $1.4 \times 10^{17}$  (atoms/cc) (ASTM F121-79) 以下であれば、許容される温度 ( $1380^{\circ}\text{C}$ ) 以下でボイド欠陥消滅の効果が顕れると予測される。また実際に、初期酸素濃度が  $1.4 \times 10^{17}$  (atoms/cc) (ASTM F121-79) のシリコンウェーハ1を準備し、Wet酸化により初期酸化膜2を  $700\text{nm}$  形成した後、図7に示す熱処理レシピ1を用いて処理温度  $1350^{\circ}\text{C}$ 、酸素分圧  $0.5\%$  雰囲気で高温アニールを実施したところ、ボイド欠陥3は消滅することが確認された。

## 【0131】

したがってボイド欠陥3を消滅させるには、少なくとも  $1300^{\circ}\text{C}$  近傍の温度 ( $1280^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$ ) で高温アニールを行うことが必要であると考えられる。また高温アニールを施してボイド欠陥3を消滅させるには、初期酸素濃度を  $1.4 \times 10^{17}$  (atoms/cc) (ASTM F121-79) 以下に抑える必要があると考えられる。

## 【0132】

## ・実施例5

前述したように従来技術では、ベアウェーハ（酸化処理が施されていないシリ

コンウェーハ) を、酸化雰囲気であつ、 $1100^{\circ}\text{C}$  から  $1380^{\circ}\text{C}$  の温度範囲で高温熱処理すれば、ボイド欠陥3が消滅することが記載されている。しかし、高温熱処理前に酸化処理を行わなかったベアウエーハの場合、 $1100^{\circ}\text{C}$  から  $1380^{\circ}\text{C}$  までの全ての温度でボイド欠陥3が消滅するわけではなく、ボイド欠陥3が消滅する温度に臨界点があることが下記実験で明らかになった。

## 【0133】

上記比較例1と同一仕様のシリコンウェーハ1を準備した。つまり試料として直径が200mmで、酸素濃度が  $11 \times 10^{17}$  (atoms/cc) (ASTM F121-79) で、P型のベアウエーハ1を準備した。

## 【0134】

つぎに、このベアウエーハ1に対して、高温アニールを実施した。

## 【0135】

すなわちアニール温度レシピは、図7と同様であり、 $700^{\circ}\text{C}$  より徐々に温度を上昇させ、 $1200^{\circ}\text{C} \sim 1390^{\circ}\text{C}$  の範囲内の各最高温度まで上昇させた。この最高温度で2時間熱処理を施した後、徐々に温度を低下させていった。

## 【0136】

酸素分圧が100%の雰囲気であニールを行った。

## 【0137】

つぎに熱処理の前後でボイド欠陥3のサイズの変化を、赤外散乱法で観察した。

## 【0138】

さらにTEM観察し、EDX分析を行ったところ、ボイド欠陥3の形態のまま欠陥が熱処理後に消滅ないしは肥大化していることが確認された。

## 【0139】

図6に高温アニール時の各温度 ( $1200^{\circ}\text{C} \sim 1390^{\circ}\text{C}$ ) とボイド欠陥3のサイズの変化 (×: 肥大化、○: 消滅) との関係を示す。

## 【0140】

同図6に示すように、 $1200^{\circ}\text{C}$  ではボイド欠陥3のサイズの変化はみられず、 $1310^{\circ}\text{C}$ 、 $1320^{\circ}\text{C}$ 、 $1350^{\circ}\text{C}$ 、 $1390^{\circ}\text{C}$  ではボイド欠陥

3が肥大化しているが、1240°C、1260°C、1280°C、1300°Cの各温度でボイド欠陥3が消滅しているという結果を得た。

#### 【0141】

また図17は、酸素分圧が100%の雰囲気中で2時間、高温アニールを行った後のボイド欠陥3のサイズを、高温アニール時の温度をパラメータとしてプロットしたグラフを示している。図17の横軸が高温アニール時の温度(°C)であり、縦軸が熱処理後のボイド欠陥3のサイズ(a.u)である。図17において一点鎖線は、シリコンインゴット成長直後(As-grown)のボイド欠陥3のサイズを示している。

#### 【0142】

同図17に示すように温度が1200°C以下あるいは1310°C以上ではボイド欠陥3は、As-grown時のサイズと変わりはないか肥大化しておりボイド欠陥消滅の効果はないと考えられるが、1200°Cを超えて1310°C未満の温度範囲ではボイド欠陥3のサイズはAs-grown時のサイズに比して収縮していると考えられボイド欠陥消滅の効果を得ていることがわかる。さらに温度範囲を1240°C~1300°Cの範囲まで狭めれば、ボイド欠陥3が完全に消滅していることがわかる。

#### 【0143】

したがってベアウエーハに対して酸素雰囲気中で高温アニールを施してボイド欠陥3を消滅させるには、1200°Cを超えて1310°C未満の温度範囲で高温アニールを行うことが必要であると考えられる。また望ましくは1240°C~1300°Cの温度範囲で高温アニールを行うことが必要であると考えられる。

#### 【0144】

##### ・実施例6

上記実施例1~4では、シリコンウェーハ1に対して酸化処理、高温熱処理を行っているが、複数枚のシリコンウェーハ1それぞれに酸化処理を施し、これら複数枚のシリコンウェーハ1をスタック配置し、これらスタック配置した複数枚のシリコンウェーハ1に対して酸素雰囲気(酸素分圧0.5%~100%)で1

300°C近傍温度以上の超高温アニールを施してもよい。この場合には従来技術と異なり、図1(c)において最上位および最下位のシリコンウェーハ1の酸化膜2側、中間のシリコンウェーハ1の外周でボイド欠陥3を消滅させることができる。

#### 【0145】

また実施例1～4では、単結晶シリコンのブロック（インゴット）からスライスしたシリコンウェーハ1に対して酸化処理、高温熱処理を行う場合を想定しているが、単結晶シリコンのブロックに直接、酸化処理、高温熱処理を施してもよく、この場合には単結晶シリコンのブロック中に存在するボイド欠陥3を消滅させることができる。

#### 【0146】

##### ・実施例7

上記実施例5では、ベアウェーハ1に対して高温熱処理を行っているが、複数枚のベアウェーハ1をスタック配置し、これらスタック配置した複数枚のベアウェーハ1に対して酸素雰囲気（酸素分圧0.5%～100%）で、かつ1200°Cを超えて1310°C未満の温度範囲で（望ましくは1240°C～1300°Cの温度範囲で）超高温アニールを施してもよい。この場合には従来技術と異なり、図1(c)において最上位および最下位のベアウェーハ1の酸化膜2側、中間のベアウェーハ1の外周でボイド欠陥3を消滅させることができる。

#### 【0147】

また実施例5では、単結晶シリコンのブロック（インゴット）からスライスしたベアウェーハ1に対して高温熱処理を行う場合を想定しているが、単結晶シリコンのブロックに直接、高温熱処理を施してもよく、この場合には単結晶シリコンのブロック中に存在するボイド欠陥3を消滅させることができる。

#### 【0148】

##### ・実施例8

実施例1～4では、図7または図15に示す熱処理レシピ1または熱処理レシピ2で超高温熱処理を行うようにしている。そこで図7または図15において超高温熱処理が行われる温度まで昇温する過程に、酸化処理を行い初期酸化膜2を

形成するステップを設けることができる。

【0149】

この場合、超高温熱処理が行われる温度まで昇温する過程に、 $1200^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で酸化処理を行うステップを設けることができる。

【0150】

・実施例9

実施例1～5では、図7または図15に示す熱処理レシピ1または熱処理レシピ2で超高温熱処理を行うようにしている。そこで図7または図15において超高温熱処理が行われる温度まで昇温する過程または当該温度から降温する過程に、 $400^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度で単結晶シリコン1に酸素析出核を形成する熱処理を行うステップを設けることができる。単結晶シリコン1に酸素析出核を形成することにより単結晶シリコン1にイントリンシックゲッタリング (IG) の能力を付与することができる。

【0151】

この場合、超高温熱処理が行われた後に、 $400^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度で単段または多段の熱処理を更に行い、単結晶シリコン1に酸素析出核を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1は実施形態と従来技術を比較して示す図である。

【図2】

図2は比較例1における条件と結果を示す図である。

【図3】

図3は実施例1における条件と結果を示す図である。

【図4】

図4は実施例2における条件と結果を示す図である。

【図5】

図5は実施例3における条件と結果を示す図である。

【図6】



図 6 は実施例 6 における条件と結果を示す図である。

【図 7】

図 7 は熱処理レシピを例示する図である。

【図 8】

図 8 は熱処理後の欠陥による散乱像を示す写真である。

【図 9】

図 9 は熱処理前の欠陥による散乱像を示す写真である。

【図 1 0】

図 1 0 は肥大化したボイド欠陥の T E M 写真である。

【図 1 1】

図 1 1 は実施例 2 の結果を示す図であり、初期酸化膜厚と高温アニール後のボイド欠陥のサイズの関係を示す図である。

【図 1 2】

図 1 2 は肥大化した欠陥の散乱像を示す写真である。

【図 1 3】

図 1 3 は欠陥が収縮消滅した水準ウェーハの観察結果を示す写真である。

【図 1 4】

図 1 4 は実施例 3 の結果を示す図であり、初期酸化膜厚と高温アニール後のボイド欠陥のサイズの関係を示す図で、酸化膜形成方法の違いによりボイド欠陥を消滅させるに必要な初期酸化膜厚が変化する様子を説明する図である。

【図 1 5】

図 1 5 は熱処理レシピを例示する図である。

【図 1 6】

図 1 6 は実施例 4 の結果を示す図であり、高温アニール時の温度と高温アニール後のボイド欠陥のサイズの関係を示す図で、初期酸素濃度の大きさによりボイド欠陥を消滅させるに必要な温度が変化する様子を説明する図である。

【図 1 7】

図 1 7 は実施例 5 の結果を示す図であり、高温アニール時の温度と高温アニール後のボイド欠陥のサイズの関係を示す図で、ペアウェーハを熱処理する際の臨

界温度を説明する図である。

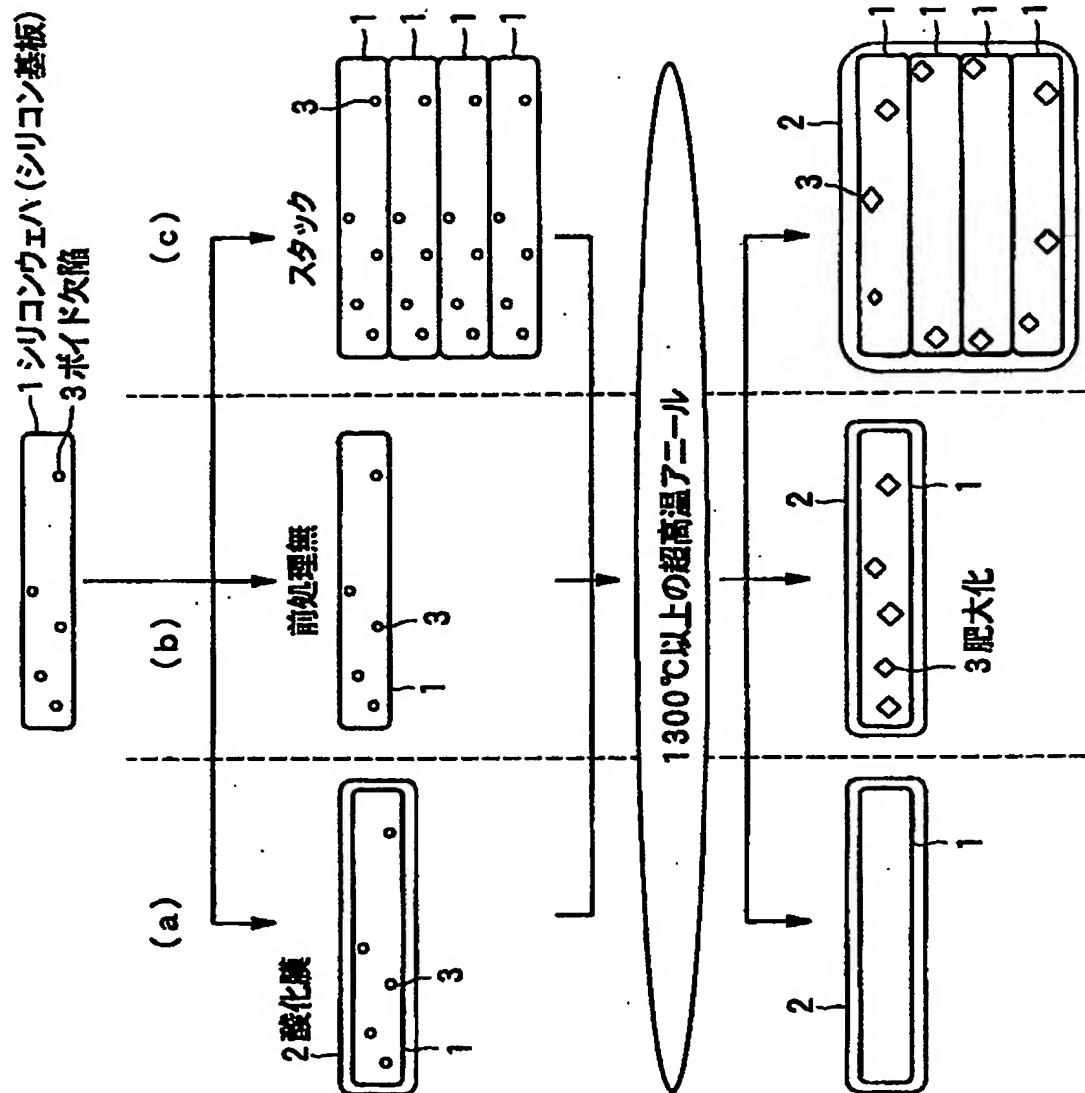
【符号の説明】

- 1 シリコンウェーハ
- 2 酸化膜
- 3 ボイド欠陥

【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】

比較例 1 ペアウェハ(自然酸化膜のみ形成)に対する高温アニールの実施

処理温度/時間	アルゴン中の酸素分圧		
	0.5 %	30 %	100 %
1300℃ 2時間	×	×	○
1350℃ 2時間	×	×	×
1390℃ 2時間	×	×	×

× : 肥大化  
 △ : 収縮  
 ○ : 消滅

【図 3】

実施例 1 予め 700nm の熱酸化を施したウェハに対する  
高温アニールの実施

処理温度/時間	アルゴン中の酸素分圧		
	0.5 %	30 %	100 %
1300℃ 2時間	○	△	△
1350℃ 2時間	○	○	○
1390℃ 2時間	○	○	○

× : 肥大化  
 △ : 収縮  
 ○ : 消滅

【図 4】

実施例 2 初期酸化膜をパラメータとして高温アニールを実施

処理温度/時間	雰囲気	初期酸化膜厚 (nm)				
		0(自然酸化膜)	45 nm	175 nm	396 nm	700 nm
1350℃ 2時間	0.5% O <sub>2</sub> /Ar	X	X	X	△	○
1350℃ 2時間	30% O <sub>2</sub> /Ar	X	X	X	X	○
1350℃ 2時間	100% O <sub>2</sub>	X	X	X	X	○

X: 肥大化  
 △: 収縮  
 ○: 消滅

【図 5】

## 実施例 3 初期酸化膜の形成法をパラメータとして高温アニールを実施

酸化膜厚	酸化膜形成法	ポイド欠陥
440	CVD	△
720	CVD	△
55	dry 酸化	×
164	dry 酸化	×
274	dry 酸化	×
400	dry 酸化	○
840	dry 酸化	○
75	wet 酸化	×
159	wet 酸化	×
377	wet 酸化	×
720	wet 酸化	○

処理温度 1350℃、  
時間 2hr、  
雰囲気 100% O<sub>2</sub>

× : 肥大化  
△ : 収縮  
○ : 消滅

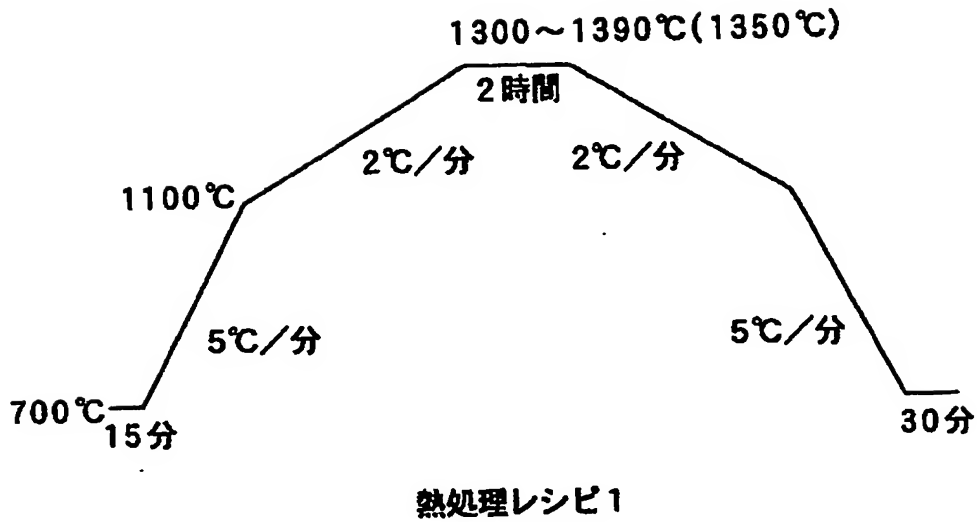
【図 6】

## 実施例 5 ベアウェハに対する酸素分圧 100 % 雰囲気化下における高温アニールを実施

処理温度/時間	ポイド欠陥		
	変化無し		
1200℃ 2時間	変化無し		
1240℃ 2時間	○		
1260℃ 2時間	○		
1280℃ 2時間	○		
1300℃ 2時間	○		
1310℃ 2時間	×		
1320℃ 2時間	×		
1350℃ 2時間	×		
1390℃ 2時間	×		

× : 肥大化  
△ : 収縮  
○ : 消滅

【図 7】



【図 8】

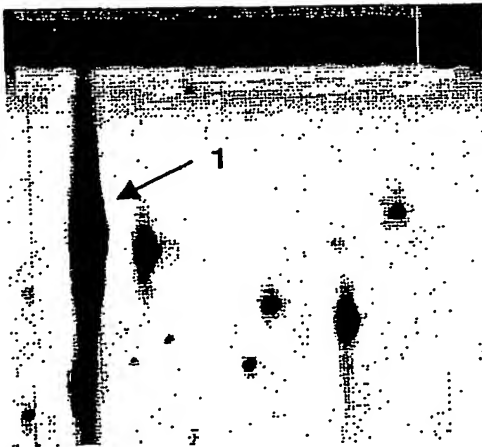


図8 熱処理後の欠陥による散乱像  
1350°C 2時間, 雰囲気:0.5%O<sub>2</sub>/Ar  
(三井金属鉱業製 MO401による計測)

【図9】

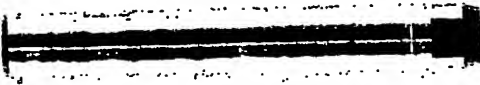


図9 熱処理前の欠陥による散乱像

通常Cz As-grown結晶中に見られる  
ボイド欠陥による散乱像。



【図10】

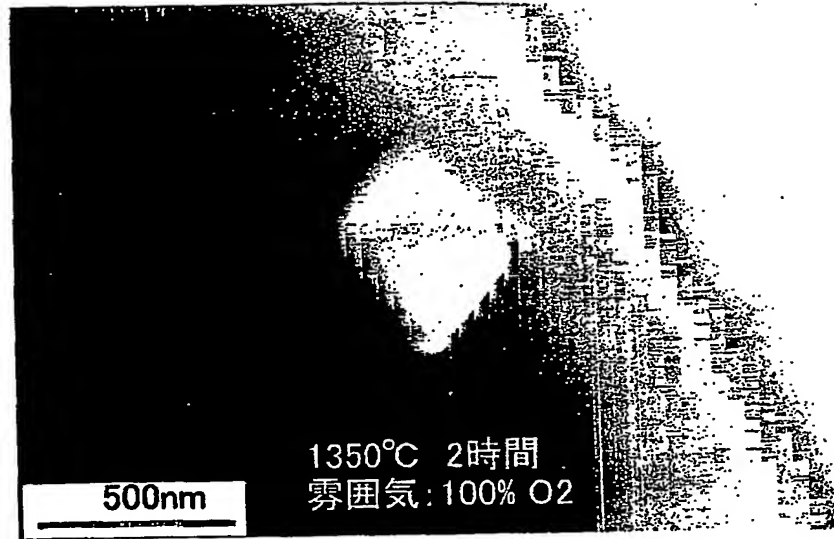
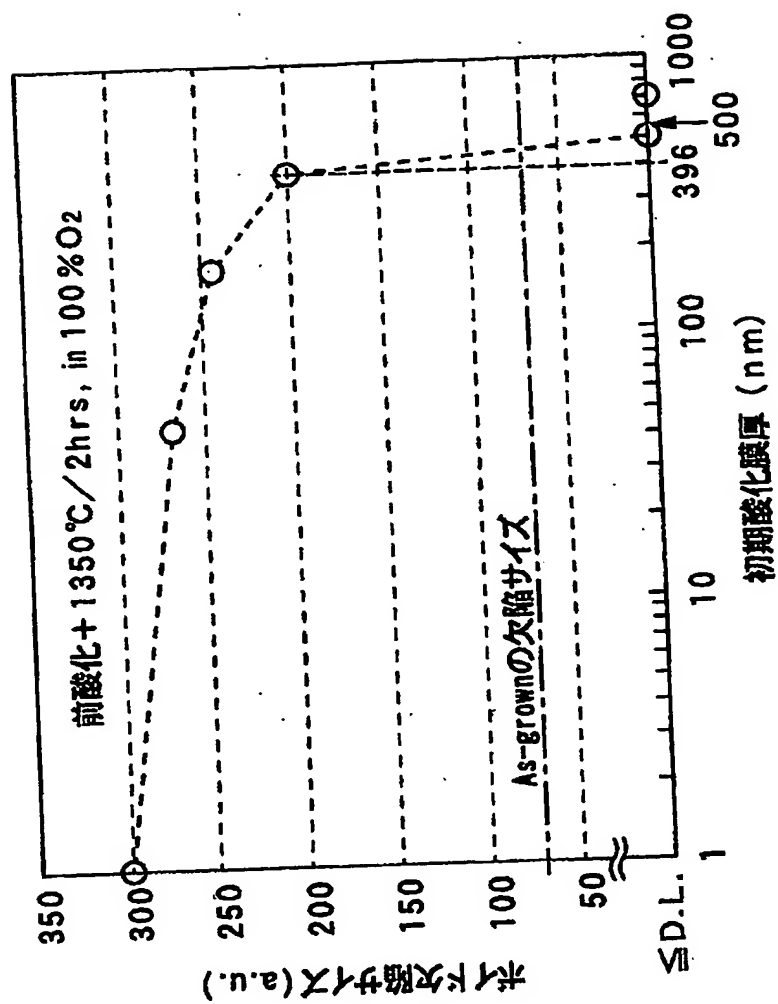


図10 肥大化したポイド欠陥のTEM写真

【図11】



初期酸化膜厚と高温アニール後のボイド欠陥サイズの関係

【図12】



図12 肥大化した欠陥の散乱像

【図13】

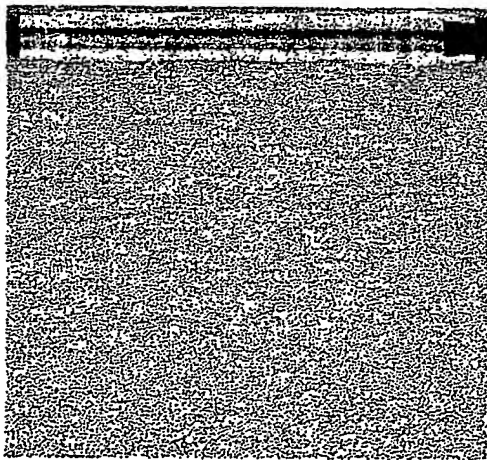
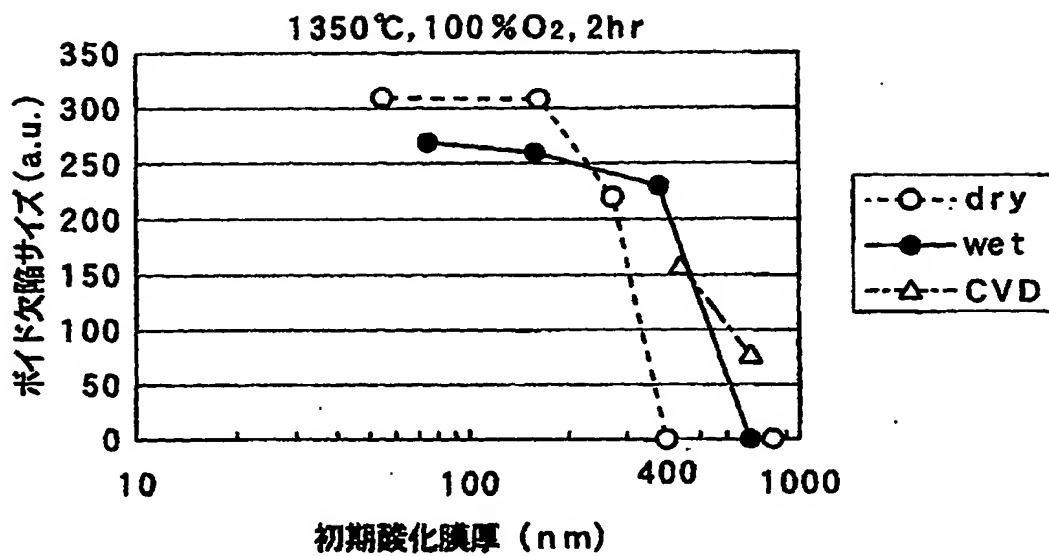


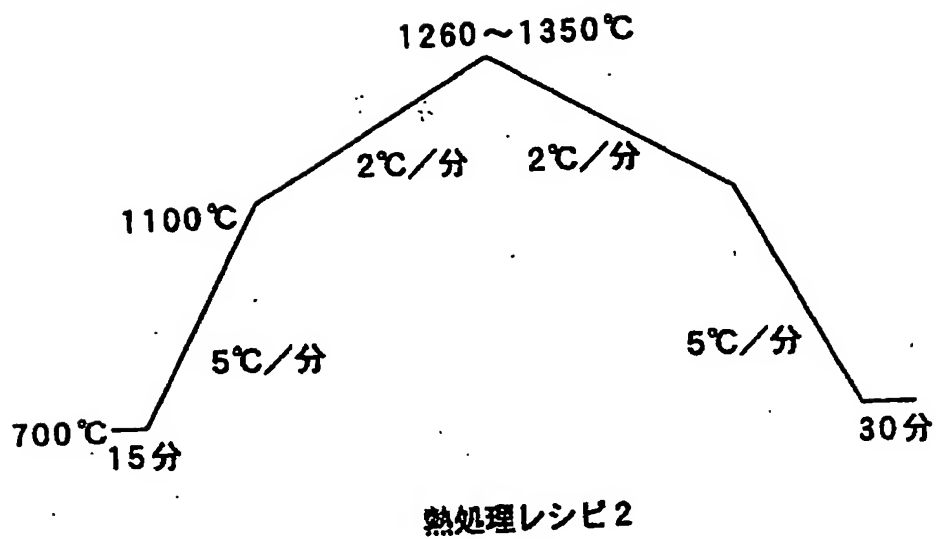
図13 欠陥が収縮消滅した水準ウエーハの観察結果

【図14】

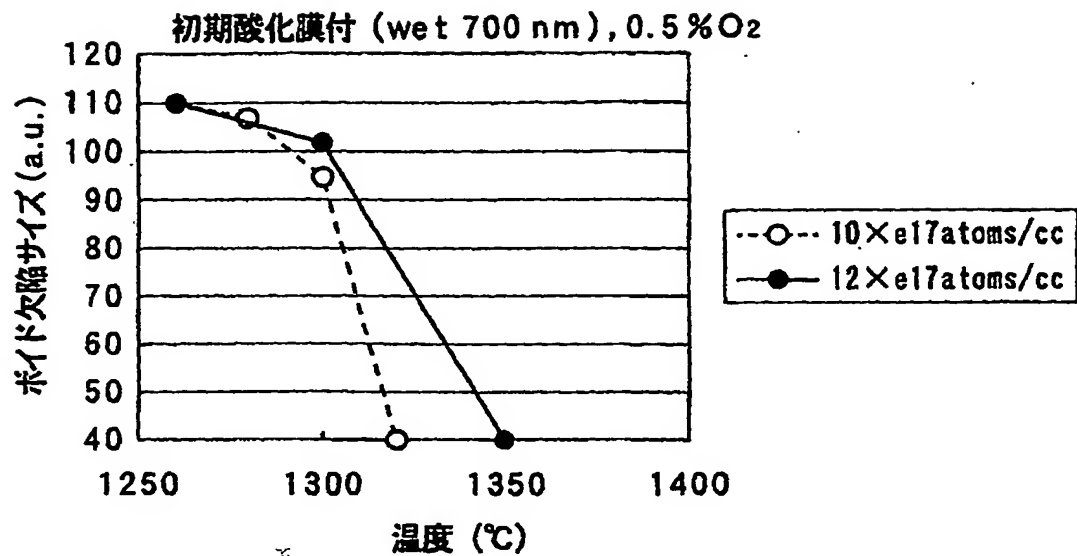


初期酸化膜の形成法の違いによる初期酸化膜厚とポイド欠陥サイズの関係

【図15】

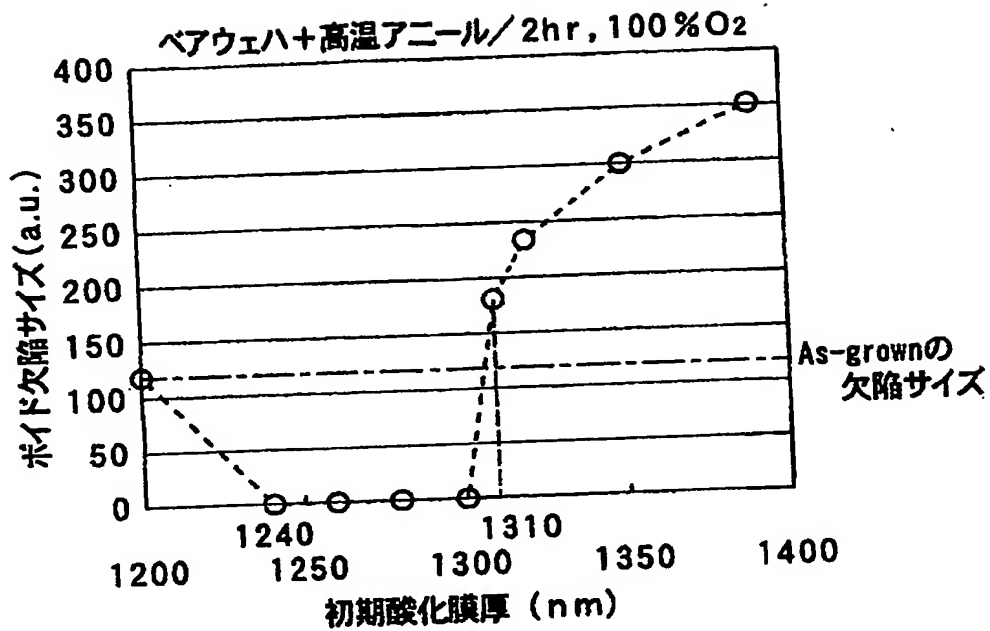


【図16】



ウェハの初期酸素濃度の違いによる高温アニール後の  
ボイド欠陥サイズとアニール温度の関係

【図17】



ベアウェハを酸素分圧100%で2hr 高温アニール後の  
ポイド欠陥サイズとアニール温度の関係

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】

単結晶シリコン内に存在するボイド欠陥を確実に消滅させる。

【解決手段】

CZ法により製造された単結晶シリコン1に対して酸化処理を行い、少なくとも1300°C近傍の温度で超高温熱処理を行うことにより、単結晶シリコン1中に存在するボイド欠陥3を消滅させることができる。またCZ法により製造され、酸化処理が行われていない単結晶シリコン（ベアウエーハ）に対して、酸素雰囲気であつ1200°Cを超えて1310°C未満の範囲内の温度で超高温熱処理を行うことにより、単結晶シリコン中に存在するボイド欠陥を消滅させることができる。

【選択図】 図1



## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-394791
受付番号	50101904813
書類名	特許願
担当官	東海 明美 7069
作成日	平成14年 1月10日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】 平成13年12月26日

## 【特許出願人】

【識別番号】 000184713

【住所又は居所】 神奈川県平塚市四之宮3丁目25番1号

【氏名又は名称】 コマツ電子金属株式会社

## 【代理人】

申請人

【識別番号】 100071054

【住所又は居所】 東京都中央区湊1丁目8番11号 千代ビル6階

木村内外国特許事務所

【氏名又は名称】

木村 高久

## 【代理人】

【識別番号】 100106068

【住所又は居所】 東京都中央区湊1丁目8番11号 千代ビル6階

木村内外国特許事務所

【氏名又は名称】

小幡 義之

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

{000184713}

1. 変更年月日	2001年 2月15日
[変更理由]	住所変更
住 所	神奈川県平塚市四之宮3丁目25番1号
氏 名	コマツ電子金属株式会社